

PAT-NO: JP407230811A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07230811 A
TITLE: GAS DIFFUSION ELECTRODE, AND MANUFACTURE
THEREOF
PUBN-DATE: August 29, 1995

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
ENOMOTO, MITSUO

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME
TOKAI CARBON CO LTD
COUNTRY
N/A

APPL-NO: JP06040567

APPL-DATE: February 15, 1994

INT-CL (IPC): H01M004/86, H01M004/88

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a gas diffusion electrode provided with a gas diffusion layer having excellent water repellency and gas flow properties to achieve favorable conductivity performance, and a manufacturing method thereof.

CONSTITUTION: A gas, diffusion electrode comprises a reaction layer comprising carbon powder carrying catalyst, and polytetrafluoroethylene (PTFE), and a gas diffusion layer comprising graphite whiskers and fibrilated PTFE, jointed with each other. The carbon powder carry-ing the catalyst and PTFE are sheet- moulded to be a base material for the reaction layer. The graphite whiskers are mixed with the fibrilated PTFE powder by 5-40wt.%, they are

kneaded while shearing force is applied, and they are dispersed in organic solvent to be sheet-moulded to be a base material for the gas diffusion layer. Both base materials are jointed with each other in a moisture condition, they are dried, and then they are hot-pressed to form the gas diffusion electrode.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-230811

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/86	B			
4/88	K			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-40567

(22) 出願日 平成6年(1994)2月15日

(71) 出願人 000219576

東海カーボン株式会社

東京都港区北青山1丁目2番3号

(72) 発明者 板本 三男

静岡県御殿場市川島田929-18

(74) 代理人 弁理士 高畑 正也

(54) 【発明の名称】 ガス拡散電極とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 優れた撥水性とガス流通性を付与したガス拡散層を備え、好適な導電性能を発揮するガス拡散電極とその製造方法を提供する。

【構成】 触媒を担持した炭素質粉末とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)からなる反応層と、黒鉛ウイスキーとフィブリル化したPTFEからなるガス拡散層を接合したガス拡散電極。触媒を担持した炭素質粉末とPTFEをシート成形した反応層用基材と、黒鉛ウイスキーにフィブリル化性のPTFE粉末を5~40重量%混合し、剪断力を与えながら混練したのち有機溶媒に分散させてシート状に成形したガス拡散層用基材とを、湿潤状態で接合し、乾燥したのちホットプレスするガス拡散電極に製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒を担持した炭素質粉末およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が均質分散してなる反応層に、黒鉛ウイスキーおよびファイブリル化したポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が均一分散してなる多孔性状のガス拡散層を接合してなることを特徴とするガス拡散電極。

【請求項2】 ガス拡散層が、黒鉛ウイスキーに対しファイブリル化したポリテトラフルオロエチレン(PTFE) 5～40重量%の範囲で均一分散してなる組成を有する請求項1記載のガス拡散電極。 10

【請求項3】 触媒を担持した炭素質粉末とテトラフルオロエチレン(PTFE)をシート状に成形した反応層用基材と、黒鉛ウイスキーにファイブリル化性のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粉末を5～40重量%の範囲で混合し、剪断力を与えながら混練したのち有機溶媒に分散させてシート状に成形したガス拡散層用基材とを、湿潤状態で接合し、乾燥したのちホットプレスすることを特徴とするガス拡散電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体高分子電解質型(SPE型)等の燃料電池に用いられるガス拡散電極およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、固体高分子電解質型等の燃料電池に使用されるガス拡散電極は、白金などの貴金属触媒、カーボンブラックに代表される炭素質粉末からなる導電性粉末およびポリテトラフルオロエチレン(以下、「PTFE」という)のような撥水剤を配合して構成された親水性の反応層(触媒層)に、炭素質粉末とPTFEを混合した撥水性のガス拡散層(電極層)を積層シート状に接合して製造されている。しかしながら、該成分組成のガス拡散電極は、組織的に気孔率が低く、気孔径も一定しない関係でガス流通性が不十分となり、圧損を高める問題がある。このような問題を製造的に解決するために多くの提案(特開昭62-213066号公報、特開昭63-2258号公報、特開昭63-43259号公報、特開昭64-41171号公報等)がなされているが、十分な効果が得られていない。そのうえ、上記の成分系で成形シートに強度を付与するためには、ポリテトラフルオロエチレンの配合量を多くする必要があるが、これが組織の気孔率や導電性能を低下させる原因ともなる。

【0003】ガス拡散電極の強度面を改善する手段としては、反応層やガス拡散層にカーボン繊維、ボロン繊維、SiC繊維などの耐熱性繊維を介在させる試みもなされている(特開昭62-156285号公報、特開昭62-232861号公報)が、適正なガス流通性を付与するためには寄与しない。

【0004】本発明者は従来技術の成分組成による物性 50

的欠点を改善し、ガス拡散層に優れた気孔性状を付与するために、カーボン粉末、白金触媒およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)からなる成分系に、表面に炭素膜を被覆した炭化けい素ウイスキーを加えて混練し、混練物をシート化したのち熟処理、イオン交換樹脂処理を施す燃料電池用電極の製造方法を先に開発した(特開平3-25856号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記した先行技術による電極は、原料成分として配合する微細繊維状の炭化けい素ウイスキーが組織の気孔形成に機能し、同時にその表面層に被覆された炭素膜が導電性を向上させる結果、全体としての電極性能を改善させることが可能となる。ところが、この方法による場合には撥水剤として機能するポリテトラフルオロエチレンの表面にカーボンブラックが介在して撥水性を減退させ、またシート体積当たりのカーボン配合比率が相対的に少なくなるため導電性の面でも不利となるという未解決の課題が残されていた。

20 【0006】本発明の目的は、ガス拡散層の構成に改良を加えて優れた撥水性ならびにガス流通性を付与し、電極として好適な導電性能を発揮するガス拡散電極とその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明によるガス拡散電極は、触媒を担持した炭素質粉末およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が均一分散してなる反応層に、黒鉛ウイスキーおよびファイブリル化したポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が均質分散してなる多孔性状のガス拡散層を接合してなることを構成上の特徴とする。 30

【0008】反応層の炭素質粉末としてはカーボンブラックが好ましく適用され、PTFEと均一分散した組成としてシート状に形成されている。ガス拡散電極は前記の反応層にガス拡散層を接合して構成されるが、ガス拡散層が黒鉛ウイスキーとファイブリル化したPTFEが均一分散した組成からなる点が本発明の主要な構成要素となる。

【0009】黒鉛ウイスキーは、黒鉛の針状単結晶からなる極めて微小な短繊維物質で、優れた導電性を有すると共に、表面が不活性であるため適度の撥水性を保有している。ファイブリル化したPTFEは、剪断力を与えることにより繊維状に転化したPTFE組織であり、主に撥水剤として機能する。これら黒鉛ウイスキーとファイブリル化したPTFEは共に繊維状を呈しているから、均一分散させて複合シートとした際に相互に絡み合って組織内部に無数の微細空孔を保有する多孔性状が付与される。また、この不織布状の組織形態は強度を高めるためにも寄与し、薄膜シートの形成が可能となる。

【0010】黒鉛ウイスキーとファイブリル化したPTF

Eとの含有比率は、黒鉛ウイスキーに対するフィブリル化したPTFEの割合として5〜40重量%の範囲、好ましくは10〜30重量%に設定する。この含有比率が5重量%を下廻ると撥水性が不十分となり、シート強度も低下する。また、40重量%を越えると導電性および気孔率が共に減退する。

【0011】上記のガス拡散電極を得るための本発明による製造方法は、触媒を担持した炭素質粉末とテトラフルオロエチレン(PTFE)をシート状に成形した反応層用基材と、黒鉛ウイスキーにフィブリル化性のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粉末を5〜40重量%の範囲で混合し、剪断力を与えながら混練したのち有機溶媒に分散させてシート状に成形したガス拡散層用基材とを、湿潤状態で接合し、乾燥したのちホットプレスすることを特徴とする。

【0012】反応層用基材は、予め触媒を担持させた炭素質粉末をPTFEと均一混合してシート状に成形する方法で調製される。触媒には白金族触媒が用いられ、炭素質粉末としては比表面積の高いカーボンブラックが好ましく使用される。炭素質粉末に触媒を担持させる方法としては、例えばカーボンブラックを塩化白金酸水溶液に浸漬したのち還元剤を加えてカーボンブラック表面に白金を付着させる方法、浸漬処理により塩化パラジウム溶液を付着したカーボンブラックを空气中で加熱分解したのち水素雰囲気中で金属パラジウムに加熱還元する方法などが適用される。両成分の混合および成形手段には特に限定はなく、従来既知の方法を用いることができるが、触媒を担持したカーボンブラックをPTFE粉末あるいはPTFE粉末のディスパーションと共にエタノールのような有機溶媒中で均一混合したのち、濾過法、抄紙法、ロール圧延法、ドクターブレード法などの方法を用いてシート状に成形する方法が好適な手段となる。

【0013】ガス拡散層用基材を組成する黒鉛ウイスキーとしては、直径0.3〜0.6 μm 、長さ30〜60 μm のアスペクト性状範囲のものが好ましく用いられ、撥水剤にはフィブリル化性のPTFE粉末が選択使用される。フィブリル化性のPTFEとは、剪断力を与えることにより繊維状に転化する物性のPTFEを指し、例えば商品名“テフロンK-10J”〔三井デュポンフロケミカル(株)製〕や商品名“ポリフロンF-103”〔ダイキン工業(株)製〕等が市販されている。

【0014】これら成分の配合比率は、触媒を担持した炭素質粉末に対しフィブリル化性のPTFE粉末5〜40重量%、好ましくは10〜30重量%の範囲に設定する。この配合量が5重量%未満であると撥水性が不十分となり、40重量%を越えるとシート組織の気孔率を低下させる傾向を与える。

【0015】配合成分は、適宜な手段により均一に混合したのち、ニーダーのような混練装置を用いて剪断力を与えながらPTFE粉末が繊維化するまで十分に混練処

理する。混練に際しては、剪断力を高めるために流動パラフィンや液状ポリエチレングリコール等の混練助剤を添加することが好ましい。

【0016】混練物はエタノールのような有機溶媒に攪拌分散し、必要に応じてカッターミキサー等により解繊処理を施したのち、濾過法、抄紙法、ロール圧延法、ドクターブレード法などの方法を用いてシート状に成形してガス拡散層用基材を得る。

【0017】上記の各工程で調製された反応層用基材とガス拡散層用基材は、例えばエタノールのような有機溶媒で濡らした湿潤状態で接合し、乾燥する。ついで、接合したシートをホットプレスして一体層状のガス拡散電極を製造する。好適なホットプレスの条件は、温度330〜400℃、圧力10〜150 kg/cm^2 である。

【0018】なお、固体高分子電解質型(SPE型)燃料電池のガス拡散電極を目的とする場合には、ホットプレス後の成形シートにスチレン-ジビニルベンゼンスルホン酸粉末やパーフルオロカーボンスルホン酸の低級脂肪族アルコールと水の混合溶媒溶液(ナフィオン溶液)を含浸するイオン交換樹脂処理を施して製品とする。

【0019】

【作用】ガス拡散電極においてガス拡散層のガス流通性を向上させるためには、十分な撥水性を維持させながらシート組織の気孔径および気孔率を高めることが有効な改善手段となる。最も効果的な多孔性状は、気孔径が0.1〜1 μm 、気孔率が60〜80%の範囲である。しかし、従来技術のように導電剤としてカーボン微粉を用いる成分組成では前記の多孔性状を得ることが困難である。また、カーボン微粉に代えて通常の炭素繊維を導電剤とした場合には、繊維径が太い(2〜20 μm)ために気孔径、気孔率ともに増大し、撥水性の悪化、反応層からの電解液の浸入などの現象を招く。

【0020】本発明のガス拡散層を形成する黒鉛ウイスキーは、直径0.3〜0.6 μm 、長さ30〜60 μm のアスペクト性状を有する微細な短繊維であり、それ自体が充分な導電性と適度な撥水性を具備している。したがって、シート成形した際の組織は、繊維の絡み合いによる空隙形成とアスペクト性状に基づく接触点の増大化作用により好適な気孔構造ならびに導電性能が具備され、併せて適度な撥水性能を発揮する。

【0021】一方、撥水剤となるフィブリル化性のPTFEは剪断力を伴う混練処理で繊維化され、前記黒鉛ウイスキーと相互に絡み合った状態で組織の気孔空間を形成するために共働機能するが、撥水剤表面が黒鉛ウイスキーによって隠蔽されることはないから十分な撥水性が維持される。そのうえ、シート組織は黒鉛ウイスキーとポリテトラフルオロエチレン繊維とによる繊維状骨格が密着一体化した構造を呈するから、材質強度も向上し、薄膜のシートを形成することができる。

【0022】このような作用を介して、高度の撥水性を維持しながら好適なガス流通性と十分な導電性を備え、かつシート強度に優れるガス拡散電極を製造することが可能となる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して詳細に説明する。

【0024】実施例1

〔反応層の調製〕カーボンブラック〔東海カーボン（株）製、“シート6”〕を塩化白金酸水溶液に浸漬したのち、攪拌しながらヒドラジンを滴下してカーボンブラック表面に10重量%の白金を付着させ、洗浄処理した。ついで、触媒を担持したカーボンブラック35gとPTFE粉末15gをエタノール中で均質分散するまで十分に攪拌混合し、圧過成形により厚さ0.15mmのシートを形成した。

【0025】〔ガス拡散層の調製〕直径0.3~0.6 μ m、長さ30~60 μ mの性状を有する黒鉛ウイスキー45gにフィブリル化性のPTFE粉末〔ダイキン工業（株）製、“ポリフロンF-201”〕を30重量%になる比率で配合し、エタノール500mlと共にカッターミキサー中で均一に混合し、乾燥した。乾燥した混合粉50gに流動パラフィン40gを加え、小型ニーダーを用いて十分な剪断力下に混練してPTFE成分を繊維化した。混練物をトルエンで洗浄して流動パラフィンを除去し、再びエタノールと共にカッターミキサーで処理して解繊分散した。次に、分散スラリーをナイロン網（5*

*08メッシュ）を用いて膜厚0.20mmのシート状に圧過成形し、乾燥してガス拡散層を調製した。

【0026】〔接合処理〕調製した反応層とガス拡散層をエタノールで湿潤し、積層したのち、温度340℃、圧力50kg/cm²の条件でホットプレスして縦横100mm、厚さ0.34mmのガス拡散電極を製造した。

【0027】〔性能評価〕得られたガス拡散電極につき、厚さ方向の電気抵抗および電池構成時の400mA/cm²における端子電圧を測定し、その結果をガス拡散層の性状と対比して表1に示した。

【0028】比較例1

ガス拡散層の黒鉛ウイスキーを導電性カーボンブラック〔東海カーボン（株）製、“トーカブラック#4500”〕に代え、その他は実施例1と同一条件によりガス拡散電極を製造した。得られたガス拡散電極の性能を評価し、その結果を実施例1と同様にして表1に併載した。

【0029】比較例2

長さ6mmに裁断した炭素繊維チョップを抄紙法により厚さ0.2mmのシートに形成し、PTFEディスパージョンを含浸して撥水処理した。このようにして調製したPTFE含有率が15重量%のガス拡散層を用い、その他は実施例1と同一条件でガス拡散電極を製造した。このガス拡散電極について性能を評価し、その結果を実施例1と同様にして表1に併載した。

【0030】

【表1】

項目\例No.		実施例1	比較例1	比較例2
ガス 拡 散 層	導電成分の種類	黒鉛ウイスキー	カーボンブラック	炭素繊維
	PTFE配合比率(wt%)	30	30	15
	気孔径(μ m)	0.2~0.7	0.02~5	10~50
	気孔率(%)	65	50	85
	気体透過率(cm/sec)	18×10^{-9}	0.8×10^{-9}	500×10^{-3}
電 極	引張強さ(kg/cm ²)	18	5	25
	電気抵抗(Ω /cm ²)	5.2×10^{-8}	7.2×10^{-8}	8.8×10^{-3}
端子電圧(V)		0.52	0.38	0.40

【0031】表1の結果から、実施例1のガス拡散層は適正な多孔性状を有しており、ガス拡散電極とした場合の導電性能も優れている。これに対し、比較例1では適正な多孔性状が付与されないためガス流通性が悪く、導電性能が劣っている。また、引張強さも低下している。また、比較例2では多孔組織が進み過ぎてガス流通性が過度となり、導電性能の低下が認められる。

【0032】実施例2~3、比較例3~4 ※

※黒鉛ウイスキーに対するフィブリル化性PTFEの配合比率を変え、その他は実施例1と同一の条件によりガス拡散電極を製造した。得られた電極の各種特性を測定し、結果をPTFEの配合量と対比させて表2に示した。

【0033】

【表2】

項目\例No.	比較例3	実施例2	実施例3	比較例4
〔ガス拡散層〕				
PTFE配合比率(wt%)	4	10	20	45
気孔径(μm)	0.5~1.5	0.2~0.7	0.2~0.7	0.1~0.5
気孔率(%)	75	70	68	52
気体透過率(cm/sec)	50×10^{-8}	30×10^{-8}	25×10^{-8}	3.2×10^{-8}
引張強さ(kg/cm ²)	3	16	16	48
〔ガス拡散電極〕				
電気抵抗(Ω/cm ²)	4.3×10^{-3}	4.5×10^{-3}	5.0×10^{-3}	10.4×10^{-3}
端子電圧(V)	0.41	0.55	0.53	0.33

【0034】表2の結果から、実施例2～3のガス拡散層は適正の多孔性状を保有しており、電極の導電性能も良好であったが、PTFE配合量が本発明の範囲を外れる比較例3、4では性能が低下することが認められた。

【0035】

【発明の効果】以上のとおり、本発明に従えばガス拡散*20

*層が高度の撥水性を保持しながら好適なガス流通性を有しているから、導電性能に優れるガス拡散電極を提供することが可能となる。したがって、とくに固体高分子電解質型(SPE型)燃料電池用の電極を工業的に生産供給することができる。